

E3496-05

000625930

WPI Acc No: 68-71976P/196800

Polycondensation to give poly amid used in the

Patent Assignee: MONSANTO CO (MONS )

Number of Countries: 004 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
GB 1047628	A						196800 B
DE 1520317	A						196801
JP 68012832	B						196801
NL 129458							198349

Priority Applications (No Type Date): US 62210463 A 19620717

Abstract (Basic): GB 1047628 A

High molecular weight linear polycarbonamides are made by preparing a polymer forming reaction mass, including a diamine-dibasic carboxylic salt in a 45 to 50% aqueous solution of hexamethylene ammonium adipate, in a pair of mixing tanks and pumping the mass into an evaporator unit in which it is heated to a temp. of approx. 105 to 115 deg.C for up to 30 min. so as to concentrate the mass in the aqueous soln. to approx 60 to 70% by wt. and possibly start the oligomerisation of the mass, which is then pumped into an autoclave, it is moved continuously whilst heat is applied to the mass and pressure raised to 240 to 260 p.s.i. at a temp. of 235 deg.C to obtain polycondensation of the salt of adipic acid and hexamethylene diamine.

Title Terms: POLYCONDENSATION; POLY

Derwent Class: A00; A23; F01

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-F02; A10-D

Polymer Fragment Codes (PF):

*001*	01	&	081	141	155	157	160	206	207	344	346	357	371	388	392	394	396	575
	583		589	720		724												

?S AN=DE 712114080

S2 0 AN=DE 712114080

?S AN=FR 696900301



ポリカーボンアミド類の製造方法ならびにその装置

特 願 昭 38-36309  
出願日 昭 38. 7. 17  
優先権主張 1962. 7. 17 (アメリカ国)  
210463  
発明者 アルバ・クリフトン・コッジエシ  
ヤル  
アメリカ合衆国フロリダ州ベンサ  
コラ・ノース・マグノリア・アベ  
ニュー 2950  
出願人 モンサント・コンパニー  
アメリカ合衆国ミズーリ州セント  
ルイス・ノース・リンドバーグ  
プールバード 800  
代表者 チャールス・ブレント・ホールラン  
代理人 弁理士 杉村信近 外1名

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法により実施する重合反応の作業工程図、第2図は第1図に示す仕上げ機の一部を切り去つた側面図である。

#### 発明の詳細な説明

本発明は高分子量重合体の製造に使用する方法ならびにその装置、特に縮合形式の反応により生成する高分子量重合体、例えばポリアミド類、ポリエステル類等の製造に使用する方法ならびにその装置に関するものである。なお特に本発明は繊維、フィラメント等のごとき成型品の製造に特に使用する線状ポリカーボンアミド類を含む高分子量を有する事を特徴とする線状ポリカーボンアミド類の連続製造に使用する方法ならびに装置に関するものである。

重合体形成反応剤から線状縮合重合体を製造する事は、近時種々の工業分野にわたり経済的重要性が増大してきた。かかる線状重合体、特にフィルムおよび繊維形成特性を包含する諸特性を有する線状重合体を製造する場合には、この最終重合体としてポリカーボンアミド生成用反応剤を含む液体組成分から生成するポリカーボンアミドを使用する。

造する1例においては、水その他の溶媒を通常含有するポリアミド生成用組成成分の溶液を大気圧以上の圧力でポリアミド生成温度に加熱して重結合即ちポリアミド形成反応を実施する。ポリアミド形成組成成分の重結合が進行すると、ポリアミド反応物の粘度が周知のように上昇し、従来既知の重合装置を使用すると粘稠反応物の一部は、特に重結合反応の後段階において比較的よどんだ状態、即ち物理的に不活性な状態に留まり、反応物に加わるエネルギーが減少する所が生ずる事を見出した。この重結合においてエネルギーの減少する地帯が生ずる事と反応物の粘度が増大する事により、重結合反応を効率的遂行する事が阻害され、末端アミンとカルボキシル端末とのポリ結合が著しく阻害され、反応塊から反応水の除去が著しく困難になる。反応水が反応塊中に包含されて残留すると重結合反応が阻害され易く、反応を完了させる事が出来ず、劣等品質のポリアミド最終製品を生ずる。

なお既知の装置を使用する事により必然的に重結合反応のエネルギーが低下する地域が生じ、反応塊をこの状態下で処理する結果、なおまたかかる装置は通常熱伝導条件が悪いので、かかる従来の重結合装置を使用すると種々の困難に遭遇した。かかる欠点がある為、反応塊を長期間高温に維持して揮発生成物を蒸発させ重結合反応を満足に完了させねばならぬ事を見出した。上述のごとき重合体形成組成成分を高温に比較的長期間維持すると、生成重合体の熱退化を生ずる。なお重合反応が終わりに近づき反応塊の粘度が所要の最適値に近づいた時反応塊に熱を加えると適度の重合あるいは好ましからざる副反応あるいはまたこの両者を発生し通常「ゲル」と称される好ましからざる物質の塊りを生ずる。これらのゲルの化学組成は正確にはわからないが、これらゲルは問題となり重合体最終製品の品質を著しく低下せしめる事が知られている。特に重合反応の最終段階において、反応塊を動搖状態に維持する為あるいは熱伝導条件を向上させる為、種々の構造の装置が提案されたが、それらはすべて上記ゲル化問題の解決を果たす事は出来なかつた。なおかかる重合体は熱退化も避け得なかつた。

重結合の最終段階において粘稠液と周囲ガスが

応生成物の除去を制限しようとすることはよく知られている。上記のごとく反応塊から水を移動させる事は、重縮合反応を好首尾に遂行する場合に、絶対に重要な事である。従つて重縮合の進行による分子結合の為に生ずる水その他の類似物質の除去を促進し、また重縮合反応ならびにそれに使用する装置の効率を増進する為に、仕上げ系に反応塊を最高時間保持する事が強く要望される。

従つて本発明の第1の目的は、かかる合成重合体を製造する新規方法ならびに装置を得んとするにある。

本発明の他の目的はポリカーボンアミド類のごとき高品質の合成線状の重縮合重合体、特にフィルムおよび繊維形成特性を有するものの新規製造方法ならびにその装置を得んとするにある。

なお本発明の他の目的は熱退化および重合体形成反応塊中にゲルを形成する事を軽減または排除する合成線状重縮合重合体の新規製造方法ならびに装置を得んとするにある。

さらにまた本発明の目的は重縮合反応を最小の大きさの装置を使用し、効率的に実施する事が出来、またゲル等のごとき問題となるものをほとんど存在させる事なしに重合体最終製品を得る合成線状重合体の新規製造方法およびその装置を得んとするにある。

なお本発明の目的は重合体形成反応塊の重合反応の最終段階における保持時間を増大させる事を特徴とするポリアミド類のごとき合成縮合重合体の新規製造方法ならびにその装置を得んとする。

本発明の目的は所定の大きさの装置から著しく多量の合成重縮合重合体を製造する新規製造方法ならびにその装置を得んとするにある。

なお本発明の目的は縮合処理の1工程を実施する装置内の容積を最高度に利用し得る合成線状重合体の新規製造方法ならびにその装置を得んとするにある。

本発明のかかる目的は好適な本発明の実施例において、ジアミンジ塩基性カルボン酸塩の水溶液からなる重合体形成反応塊によつて達成される。この新規方法の第1段階においては、反応塊を適当な圧力で高溫に加熱し、溶液中の水分の幾らかを反応塊から蒸発させる。蒸発残留物を適当な条件下におき、反応塊の分子の結合により生ずる反応水その他の類似物質を除去しながら反応塊の大部分を漸時重縮合体に転化するようにする。このようにして生成したさらに転化し高分子量の重合体になり得る重合反応物を、連続して反応槽を通して

過させここで反応系に充分な熱を加え、反応水またはその類似物質をガスとして反応系から除去する。

反応系のこの段階においては、反応塊の粘度が高いので、処理されるべき反応塊のこの反応室に保持される時間を最高にし、蒸気泡またはその類似ガス体を粘稠な反応塊を経て上昇させ除去し、かくして反応が平衡に達するのを防止するようになる事が必要である。また重縮合反応のこの段階においては、反応器中のすでに粘稠味を帯びた反応塊の粘稠度が著しく上昇するので、この反応段階に入つて来る粘稠反応塊がさらに粘稠な反応塊を出口に押し流して反応系のこの段階における反応塊の保持時間を減少するような事が絶対に重要である。もし保持時間が短かくなると、ゲルを混入する重合不充分な重合体と熱による品質低下した生成物がこのような方法によつて得られる。

反応系のかかる段階における反応塊の保持時間を最高にし、粘稠度の低い物質が流入しこれにより出口から出るさらに高い粘稠度の物質を押流すのを防止する事が水平容器を具えた装置を用い、この水平容器にこの容器を通過する反応塊の流れの方向に平行する軸上で回転するスクリューボンプ装置を収納する事により達成される。このスクリューボンプ装置は軸を具え、この軸からスクリュー羽根が延び、この羽根のピッチを変化させる。この羽根のピッチはスクリュー装置上の2枚の隣接羽根間のピッチにその羽根間に収納した反応塊の密度を乗じた積が一定値に等しいかまたはそれに近くなるような式によりほぼ変化するようになる。

本発明装置の構成ならびに操作方法を図面につき説明する。

一般に任意適当な重合体形成組成分が本発明方法により処理されるが、重縮合により繊維形成特性を有する物質のごとき高分子量の重合体を生成し得る物質を処理するのに好適である。

かかる処理につき本発明の新規方法を例示説明する。本発明に係わる繊維形成重合体の製造に適する重合体形成組成分は、ポリカーボンアミド類を製造する種類のものとし、本発明の説明はナイロンを工業的に製造するポリカーボンアミド類の製造につき述べる。

第1図において本発明により線状重合体を製造する新規方法の1例を作業工程図により示す。第1図の処理を実施するのに使用する重合装置は一対の容器即ち混合タンク1および2を有し、ここ

て重合体形成組成物即ち反応塊を構成する適當割合の成分をまず装填し、所要に応じ均質に混合する。重合体形成組成物の1例としては、混合タンク1および2内の反応塊を有機第1または第2ジアミンと有機2塩基性カルボン酸、その塩または重合性モノアミン有機酸との混合物から構成する。本発明方法はポリアミド形成組成物を最初水溶液の形態にして実施する方が一そう好都合である。例えば反応溶液を常温または常温に近い温度で大気圧下に貯蔵せんとする場合には、40～50%あるいはそれ以上の高濃度のアジピン酸ヘキサメチレンアンモニウム水溶液を用いる。

ポンプ3のごとき装置を供給管4に取付け、これによりポリアミド形成性塩溶液または反応塊を、蒸発ユニット5または熱により水を排除する類似装置に導入しここを絶えず反応塊を通過させる。

この操作中、水溶液中の重合体形成物の濃度が60～75wt%またはそれ以上にまで上昇する。蒸発ユニット5には胴および管型蒸発器のごとき任意既知の熱交換器形式を使用する事が出来、この蒸発ユニットにおいてドーサーム蒸気、水蒸気等のごとき適當な加熱媒質を用い反応塊に熱を供給する。加熱媒質を入口6および出口7により絶えずユニット5を通過させる。蒸発ユニット内の反応塊を図示せぬ適當な装置によりかきませて熱伝導条件および水の排除を良好ならしめる可とする。溶液の蒸発水または蒸気を蒸発ユニット5から出口8を経て排除する。

例えばポリアミド形成性塩を蒸発ユニット5内で約105～115℃の温度まで約20～30分間適當の圧力で加熱し、上記濃度に達せしめる。蒸発ユニット内の温度および圧力条件に応じここで反応塊のオリゴマー化が開始する。

蒸発ユニット5内で濃縮した反応混合物をポンプ9のごとき装置でこのユニットから供給管10を経て連続除去し、オートクレーブ即ち反応室11へ送入する。ここに説明する例においては、反応室11を蒸発ユニット5と同様のものとするを可とし、従つて胴および管型のユニットを用い、反応塊を加熱しながら絶えず反応室を通じ移動させる。アジピン酸塩とヘキサメチレンジアミンを重縮合する為には反応塊を反応室11内で約240～260p.s.iに加圧しポリアミド形成温度を約235℃の高温まで加熱する。蒸発ユニット5におけるように、反応室内の反応塊を加熱媒質をそれぞれ入口および出口12および13により反応系を通じて移動させる事により加熱する可とし、

また重縮合する反応塊をかきませて熱伝導条件を向上させる。溶液の残留水ならびに重縮合中に反応室内に発生する反応水を含む揮発生成物を反応器排出口1-4を経て排除する。

反応室11内に存在する大気圧以上の圧力とポリアミド形成温度において、反応室を連続移動する反応塊の大部分が重縮合して低分子量のポリアミドに転化する。反応室11に滞留する反応塊の滞在時間は実施さるべき特定の方法に応じ選定するが、本発明により実施する1重合法においては、滞在時間を約2時間にするのが有利である。

重合体反応塊を反応室11内に充分滞留させた後、部分重合した物質を反応室から連続的に取り出して管15を経て圧力低下ユニット即ちフラッシャ16へポンプ17により導入する。部分重合した反応塊をフラッシャ16内で迅速かつ連続的にほぼ大気圧まで圧力を低下させ、反応塊内の液相における吸収水またはそれに類似した重合副産物を反応塊から蒸発即ちフラッシャ操作による除去する。これと同時にフラッシャ操作中に損失する熱に代る予定量の熱を供給する可とする。この熱はそれぞれ入口および出口18および19を経て流れる適當な加熱媒質により供給する。

本発明の新規方法に併合する上述の重合処理過程は周知で、工業上一般に実施されている。上述の反応圧および反応温度値は先に説明した特定の反応過程順序と共に単に説明の為に示したもので、フラッシャー16から排出する部分重合反応塊を得る為の上述せる所から逸脱した方法も本発明範囲内に入るものとする。なおフラッシャから出る反応塊はいまだ完全には重縮合してをらず、満足な最終製品を得るためにさらに高分子量の重合体に転化する重縮合を必要とする。

この段階における部分重合反応塊は著しく粘稠でその取扱いが困難である。本発明により反応塊の重合を効率良く完了し、また最高の装置利用度によりゲルおよび熱により品位低下した重合体を全然含有しない極めて高品質のポリカーボンアミドを製造する装置が得られた。

なお特に部分重合した反応塊をポンプ22により管21を経て他のユニット即ち仕上げ機23へ導入する。この反応塊を仕上げ機中を連続移動させて仕上げ機内の容積を最高度に利用して反応塊の保持時間を最高ならしめるようにして所要分子量の重合体を管24で排出する。適當な加熱媒質

を26で仕上げ機に入れ、27で取り出して仕上げ機23内の反応塊からの蒸気を排出口28を経て除去する。

ナイロンその他の類似結合重合体の連続重合においては、本法の最終工程を水平円筒容器を主体とし、これを経て反応塊を非充満スクリューコンベアにより移動させる仕上げ機により達成する。この非充満スクリューコンベアは通常特定部の反応塊をスクリューコンベアの2個の隣接する羽根の間に隔離し、この反応塊部を次のとき速度で前進するように操作する。即ちこの速度はスクリューの2個の隣接する羽根の間の距離即ちピッチとスクリューコンベアの回転速度との積に対するようとする。反応塊が通過すると重合を完了し所要分子量に達する。

第2図において本発明1例装置の仕上げ機の詳細を示す。仕上げ機23は支持部材32により水平面に適当に支持した円筒容器35と、その円筒容器35との間に環状空間36を画成する内側円筒容器31と、スクリュー羽根30を具えたスクリューボンプ装置44と、さらに重合終了物を仕上げ機から排出する為のポンプ42とを具える。スクリューボンプ装置44は、カツプリング34を経て作動し43に示す方向にスクリューボンプ装置44を回転させる駆動機構25により主軸上で回転する。軸受け38および39を設けてスクリューボンプ装置44を支持し回転するようにし、また封鎖部材40および41を設けて仕上げ機中の漏れまたは仕上げ機からの漏れを防止するようとする。

反応塊を管21を経て仕上げ機中に供給し、これを43で示す回転により連続羽根45を用いて水平に移動させ、ポンプ42により管24を経て仕上げ機から排出される。ダウサーム蒸気または水蒸気のごとき適当な加熱媒質を第2図に示さぬ管により環状空間に送入し、図示せぬ管により排出してこの熱媒質の循環をよくする。仕上げ機内で反応塊がさらに重縮合する事により発生するガスを、通常仕上げ機の頂部に取付けた図示せぬ管にて排除し、またガスの排除を助ける為真空を使用する場合がある。

本発明装置を操作する場合には、この仕上げ機を非充満状態で作動するを可とする。管21を経て仕上げ機へ送入する反応塊の流れを制御し、仕上げ機26の最後の羽根46と第1番目の羽根45との間の反応塊の水位が48で示すスクリュー軸49の頂部以上の高さには決してならぬよう

にする。このように依次反応塊の隔離部を排出ポンプ42まで前進させる。

仕上げ機内の重合体の保持時間は反応塊を所要の重合度にする為に、絶対必要な事である。標準の非充満の一定ピッチを有するスクリューコンベアは特定に隔離した反応塊を一定の線速で仕上げ機を通じて移動させる正移動ポンプとはほぼ同様な速度で作動する。仕上げ機内の反応塊の密度は、重合を継続し蒸気の排出が進行すると入口から出口に向い増大する。ナイロンを重合する場合には、仕上げ機の入口における反応塊の密度は0.30～0.38が普通で、また仕上げ機の出口の密度は0.47～0.54である。

反応塊の隔離部の密度はこの反応塊が反応器中を進行すると共に著しく上昇するので、反応塊の隔離部の水位は反応塊が標準の非充満一定ピッチを有するスクリューアップ機を通じて前進すると著しく減少する。反応塊の隔離部の比重が入口における0.305から出口における0.478まで上昇するような例においては、隔離部の水位が減少し、入口における反応塊の隔離部の容積と出口における同一隔離部の容積の比は約1.8～1.0となる。

進行している反応塊は業界でよく知られた純粋なナイロンではなく、純粋なナイロンよりも著しく低い密度を有しガス、水および水蒸気を同伴した粘稠な塊であるために、反応塊の密度は低い値になる。

反応塊に所要の保持時間を持続させ反応塊を所要重合度に重縮合せんとする場合には、回転速度を一定に維持する必要があり、従つて反応塊の生産高を所定容積の仕上げ機で得られるものの約半分に制限する。

スクリューニンベヤのピッチを次式

$$p \times d = k$$

(ただし上式においてはpはスクリューコンベアの2枚の羽根の間のピッチ、dはピッチを測定したスクリュー羽根の間の反応塊の密度、kは一定値とする)により変化させる本発明によると、仕上げ機内の反応塊の液位が出口から入口までは一定水準に維持され、即ち仕上げ機内の利用容積が最大になる。本法によれば仕上げ機内の反応塊の保持時間を所要水準に維持しながら、スクリューコンベアの回転速度を著しく増大させる事が出来、また所要品位の重合終了物の生産容量を著しく向上させる事が出来、なおまた仕上げ機内の熱伝導条件が良好に持続され、ゲル形成および重合体の熱による退化を防止する事が出来る。

本発明の実施の態様は次の通りである。

- 1 混合タンクと、蒸発ユニットと、反応室と、フラッシャと、次式

$$p \times d = k$$

(ただし上式の  $p$  はスクリューコンベヤ上の 2 個の隣接する羽根間の水平距離、  $d$  はピッチを測定した隣接する 2 個の羽根間に隔離された粘稠反応塊の密度、  $k$  は機送るべき粘稠塊を隔離するスクリューコンベヤの第 1 番目の 2 個の隣接する羽根間のピッチと、ピッチを測定した第 1 番目の 2 個の隣接する羽根の間の粘稠反応塊の密度との積により得られる恒数を示すものとする)に応じスクリューコンベヤの水平軸に沿いスクリュー羽根のピッチを変化させ重合体を水平方向に進行させる羽根を具えたスクリュー装置を収縮し重合体入口を取付けた仕上げ機とから成る重合体製造装置。

- 2 混合タンクと、蒸発ユニットと、反応室と、フラッシャと、重合体を水平方向に進行させるスクリュー装置のスクリューピッチをスクリュー装置の水平軸に沿つて変化させたスクリュー装置を具えた仕上げ機とから成る重合体製造装置。

- 3 混合タンクと、蒸発器と、反応室と、フラッシャと、回転可能の可変ピッチスクリュー装置を具え、ポリカーボンアミドを仕上げ機を通して変化した速度で水平方向に移動させるようにした仕上げ機とから成るポリカーボンアミドの連続製造装置。

- 4 スクリューピッチを水平方向に変化させポリカーボンアミドを進行させる回転可能の水平スクリュー装置を取付けた仕上げ機を具えたポリカーボンアミド製造装置。

- 5 特許請求範囲第 3 項における羽根の間隔を次式

$$p \times d = k$$

(ただし上式の  $p$  はスクリューコンベヤ上の 2 個の隣接する羽根間の水平距離、  $d$  はピッチを測定した隣接する 2 個の羽根間に隔離された粘稠反応塊の密度、  $k$  は機送るべき粘稠塊を隔離するスクリューコンベヤの第 1 番目の 2 個の

隣接する羽根間のピッチと、ピッチを測定した第 1 番目の 2 個の隣接する羽根の間の粘稠反応塊の密度との積により得られる恒数を示すものとする)に応じスクリューコンベヤの水平軸に沿い変化させた装置。

#### 特許請求の範囲

- 1 部分重合した粘稠反応塊を円筒容器の一端に供給し、上記反応塊を上記円筒容器の他端にスクリューコンベヤで移動させながら加熱して上記部分重合した粘稠反応塊から高分子重合反応塊を製造するに当り、次式

$$p \times d = k$$

(式中の  $p$  はスクリュー上の 2 個の隣接する羽根間の距離、  $d$  は上記羽根間にある反応塊の密度、  $k$  は機送るべき部分重合した反応塊を収納する最初の 2 個の隣接する羽根に対し  $p \times d$  で得られる恒数を示す)に応じスクリュー軸に沿つて変る羽根間の可変ピッチ距離を有するスクリューコンベヤで反応塊を移動させることを特徴とする重合体の製造方法。

- 2 部分重合した粘稠反応塊からさらに高度に重合した反応塊を製造するために使用する仕上機において、部分重合した粘稠反応塊に対する入口と、さらに高度に重合した反応塊に対する出口とを具え、加熱室で囲まれかつ一定直径のスクリューコンベヤを具えた円筒容器から構成し、上記コンベヤの軸を上記円筒容器の軸にはほとんど平行に回転し得るように取付け、上記スクリューコンベヤの羽根間の距離をスクリューの軸に沿つて次式

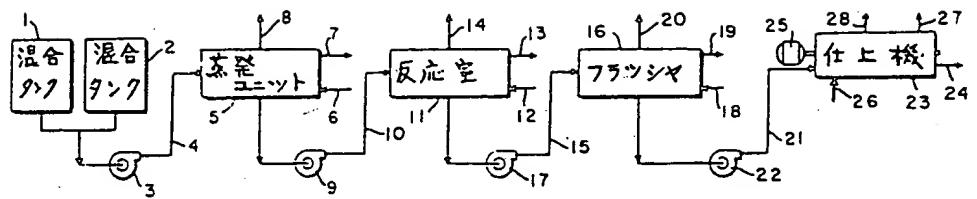
$$p \times d = k$$

(式中の  $p$  はスクリュー上の 2 個の隣接する羽根間の距離、  $d$  は上記羽根間にある反応塊の密度、  $k$  は機送るべき部分重合した反応塊を収納する第 1 番目の 2 個の隣接する羽根に対し  $p \times d$  で得られる恒数を示す)によって変えることを特徴とする重合体製造装置。

#### 引用文献

実 公 昭 15-3348

第1図



第2図

